

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-281683

(43)Date of publication of application : 12.12.1991

(51)Int.Cl.

C09J201/02
C09J121/02

(21)Application number : 02-080663

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1990

(72)Inventor : SAEKI KOICHIRO
AKASAKI KAZUMOTO

(54) RAPIDLY CURABLE ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition improved in bonding rate, durability, etc., by forming from a solution A consisting of an aqueous aminated polymer resin and, if necessary, a synthetic resin emulsion and/or rubber latex, and a specified solution B.

CONSTITUTION: An aqueous polymeric resin containing at least 1wt.% primary or secondary amino groups in the molecule is mixed, if necessary, with a synthetic resin emulsion and/or rubber latex in an amount of at most 10 pts.wt. (solids) based on 1 pt.wt. (solids) of the aqueous polymeric resin to give a solution A. Before use, the solution A is mixed with a solution B consisting essentially of an aqueous solution containing a compound that is present substantially as a compound having aldehyde groups or as its hydrate when dissolved in water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-281683

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 J 201/02
121/02

識別記号

J A Q
J D U

庁内整理番号

6770-4 J
6917-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 速硬化接着剤組成物

⑯ 特 願 平2-80663

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 佐 伯 康 一 郎 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎研究所内

⑲ 発 明 者 赤 崎 一 元 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎研究所内

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

速硬化接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) A液として、分子内に1級又は2級アミノ基を有する水系高分子樹脂、又はこの水系高分子樹脂の固型分として1重量部に対し、合成樹脂エマルジョンおよび/または、ゴムラテックスを固型分として、10重量部を上限とする範囲で、混合して得られる水性分散液を用い、B液として、水に溶解したときに、実質的にアルデヒド基を持つ化合物または、その水和物として存在する化合物を有する水溶液を必須成分とすることを特徴とする2液分別塗布型接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、2液分別塗布型接着剤の2液非混合型の速硬化接着剤組成物に関する。

[従来の技術]

最近木材工業などでは、生産工程をコンベアーシステムで連続生産する試みがあり、接着速度の早い接着剤が要望されている。

この目的に初期シアノアクリレート系瞬間接着剤が考えられた。

また2液分別塗布型の速硬化接着剤としては、ユリア樹脂系接着剤をA成分とし、ポリビニルアルコール(PVA)などの高分子化合物の水溶液に燐酸などの強酸を混合してB成分とした製品が、かなり以前から市販されている。

更に、特開昭56-90867号においては、分子内にイミド基を有する高分子化合物または、この高分子化合物を含んだ、ラテックスおよび/または合成樹脂エマルジョンと、ジアルデヒド化合物の水溶液との2液分別塗布型の接着剤組成物が提案されている。

[発明が解決しようとする問題]

しかし、シアノアクリレート系瞬間接着剤は価格が高く現実的でなく、ユリア樹脂系接着剤をA成分とし、高分子化合物の水溶液に燐酸などの強

酸を混合してB成分とした製品においては、強酸が、ユリア樹脂系の老化性を助長し、木材自身の強度を劣化させる欠点があり、広く普及していない。

また、分子内にイミド基を有した高分子と、ジアルデヒドとの架橋反応を利用した2液分別塗布型の接着剤組成物においては、その架橋反応が熱による可逆反応のため耐久性に問題があり、価格も高い。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、鋭意検討した結果、前記従来の接着剤の欠点のない2液分別塗布型接着用の、2液非混合型の速硬化接着剤組成物を提供するものである。すなわち、A液として、分子内に1級又は2級アミノ基を有する水系高分子樹脂、又はこの水系高分子樹脂の固型分として1重量部に対し、合成樹脂エマルジョンおよび/または、ゴムラテックスを固型分として、10重量部を上限とする範囲で、混合して得られる水性分散液を用い、B液として、水に溶解したときに、実質的にアルデ

ヒド基を持つ化合物または、その水和物として存在する化合物を有する水溶液を必須成分とすることを特徴とする2液分別塗布型接着用2液非混合型の速硬化接着剤組成物である。

本発明において使用する分子内に1級又は2級アミノ基を有する水系高分子樹脂は、1級アミノ基又は2級アミノ基を少なくとも1重量%以上含む水系高分子である。分子内に1級又は2級アミノ基を有する水系高分子樹脂の具体的なものとしては水溶性又はエマルジョン型のポリアミン、ポリアミドアミン等である。更に、側鎖に1級アミノ基又は2級アミノ基があるものとしては、水溶性又はエマルジョン型のアクリルアミン、ビニルアミン、アリルアミン等がある。

水溶性ポリアミンとしては、例えばポリエチレンジアミン、ポリプロピレンジアミン等があり、更に、多価エポキシ化合物を、1,2-エチレンジアミンのような多価アミン化合物又は、アンモニアと反応させて得られるポリアミン類がある。これら、ポリアミン類が水溶性であれば、そのまま

使用できる。水溶性でない場合は、適当な活性剤を使用し、エマルジョン型のポリアミンとして使用できる。

ポリアミドアミンとしては、例えばアジピン酸のような多塩基酸化合物と、1,2-エチレンジアミンのような多価アミン化合物との縮合反応により得られるポリアミドアミン類である。これらポリアミン類が、水溶性である場合は、そのまま使用できる。水溶性でない場合は、適当な活性剤を使用しエマルジョン型として使用できる。

次に、側鎖に1級アミノ基又は、2級アミノ基があるものとしては、例えば、米国特許第4221885号等に記載されている製造法にて製造されるカルボキシル基含有アクリル樹脂のカルボキシル基の一部をアルキレンジアミンにて変性して後、残ったカルボキシル基をトリエチルアミン等の塩基にて、水溶性化した水溶性アクリルアミン、又、米国特許3467611号等に記載されているようにカルボキシル基含有エマルジョンをアルキレンジアミンにて変性して1級アミノ基又は、2級ア

ミノ基を有するアクリルアミンエマルジョン、更に、特開昭54-110248、特開昭62-72742号等に記載されているアルド基またはケト基に限定されるカルボニル基含有エマルジョンに、ヒドラジンヒドラートに代表される少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体を反応させて得られる1級アミノ基を有するアクリルアミンエマルジョン、特開昭61-51006号等に記載されている種々の製造方法で製造できる1級アミノ基を有するビニルアミン等である。本発明にて使用することのできる合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックスとしては、例えば、酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニルと、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和酸及びこれらのエステル化合物との共重合体エマルジョン、エチレン酸酢酸ビニル共重合体エマルジョン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体エマルジョン、アクリル酸エステル共重合体エマルジョン、エチレン-ブタジエンラテックス、ブタジエン-アクリロニトリルラ

テックス、クロロアレンラテックス、ブチルゴムラテックス等が挙げられ、単品体または混合体が使用できる。これら、合成樹脂エマルジョン又は、ゴムラテックスをA液の一成分として用いた場合、分子内に1級又は2級アミノ基を有する水系高分子の固型分として1重量部に対し、これら合成樹脂エマルジョンおよび／または、ゴムラテックスを固型分として10重量部を上限とする範囲で混合して使用するの、この範囲以上であれば、B液であるアルデヒド化合物と架橋をおこす、1級又は2級アミノ基の量が少なくなりすぎて、充分速い硬化速度が得られないためである。

次に、本発明にて使用する、B液としては、水に溶解した時に実質的にアルデヒド基を持つ化合物又は、その水和物として存在する化合物には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの線状重合体であるパラホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドさらに、ジアルデヒド澱粉等の水溶液である。

このB液には、A液中に含有している高分子化

合物の官能基、たとえば1級又は2級アミノ基と、架橋反応する架橋剤を添加混合した水溶液もしくは水性分散液としても用いることができる。

この場合、AおよびB液を分別塗布し貼り合わせて接着するときもアルデヒド化合物によるゲル化と平行してこの架橋反応を進行させることが可能であり、アルデヒド化合物と反応することなく混合できる架橋剤が適当である、このような架橋剤としては、ポリエポキシ化合物、たとえばポリオールのポリエポキシサイドの如きを、有効なものとして挙げることができる。

アルデヒド化合物に架橋剤を混合すれば、ゲル形成による速硬化性であるとともに、橋かけ結合により、硬化後の耐水性や耐熱性が向上する。

また、本発明におけるB液には、アルデヒド化合物の効果を損なわないものであれば、必要に応じて、着色剤、界面活性剤、粘度調整剤などを適宜配合して用いてもよい。

本発明によって得られるA、B2液よりなる分別塗付型接着剤組成物は、接着に際して、A液を

接着せんとする被着面、たとえば木材などの片面に塗布し、B液を接着せんとする他の被着面に塗付し、この両面を密着貼り合わせ、圧縮、プレスすると、室温で30秒から数分以内にかなりの初期接着強さが得られ、その様な短時間で解圧することができ、そのまま放置し養生すると、その最終接着強さは、充分に高い接着強度のものが得られる。また解圧後、間もなくして切削などの機械加工もできる。一般に、水媒体とする接着剤では室温にては、かなり長時間の圧縮・プレスを行わないと、充分な最終接着強度とならないが、本発明の接着剤組成物によれば、速硬化性の故に、圧縮・プレスが短時間であっても、放置、養生後の最終接着強度の充分なる接着を行なうことができる。

また本発明の接着剤組成物は、そのB液を予め塗付乾燥して置いても良く、後刻A液を他の面に塗付し、密着貼り合わせて、所望の接着を行なうこともでき、恰も一液型の接着剤と同様な作業性で使用することもできる。従って、本発明の接着

剤組成物を、木工作業などに用いると、連続的なコンベアーシステム化が可能である。

〔作用〕

本発明のA液として、分子内に1級又は、2級アミノ基を有する水系高分子樹脂、又はこの水系高分子樹脂の固型分として1重量部に対し、合成樹脂エマルジョンおよび／またはゴムラテックスを固型分として、10重量部を上限とする範囲で混合して得られる水性分散液を用い、B液として、水に溶解したときに、実質的にアルデヒド基を持つ化合物または、その水和物として存在する化合物を有する水溶液を必須成分とする2液分別塗布型接着用の、2液非混合型の速硬化接着剤組成物は、各種の木質材料たとえば木材、チップボード、ハードボードの如き木質材、スレート板、珪カル板のような無機質材、メラミン樹脂化粧板、ベークライト板、発泡ポリスチレンなどのプラスチック材料、段ボール紙、板紙、クラフト紙など紙質材料などを接着することができる。従ってフラッシュパネル、化粧合板、プレハブパネル、集成

材などの平面接着とか、縁貼り、ホゾ、ダボ、トメ、ハギ、角木、その他の組立てや家具組立てなどの木材工業に、そしてまた段ボール、合紙、紙管、紙器、製袋などの紙加工に利用でき、その作業が迅速化と省力化され、室温でも接着できて、接着作業時間の短縮と省エネルギーに寄与する作用を有する。

[実施例]

以下に本発明の接着剤組成物を実施例によって具体的に説明する。しかしながら、これらの実施例によって本発明を限定するものではない。

尚、実施例において部は、重量部を示し、百分率(%)は重量%を示す。

参考例1

攪拌器、環流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えた1ℓフラスコに、イソプロピルアルコール280部とn-ブトキシエタノール124.6部を仕込んだ後、窒素を導入しつつ80℃に昇温した。メタクリル酸80.5部、メチルメタクリレート63部、ブチルアクリレート

136.5部、ステレン70部およびアゾビスイソブチロニトリル9部からなる重合性単量体混合物を2時間にわたって滴下した。滴下終了後、更に80℃で6時間熟成を行ない冷却し、固型分46.4%の重合物を得た。この重合物にトリエチルアミン33部を添加し均一に混合後、エチレンイミン3.7%水溶液61.6部を滴下し80℃で4時間反応後、更にトリエチルアミン8.4部と脱イオン水を添加して、固型分20%の1級アミノ基含有水溶性アクリル共重合体を得た。

参考例2

参考例1と同様なフラスコに、脱イオン水400部とアニオン系活性剤(25%水溶液)40部を仕込んだ後、窒素を導入しつつ68℃に昇温した。アクリル酸48部、2-エチルヘキシルアクリレート160部、ステレン192部からなる重合性単量体混合物40部をフラスコ内に添加し15分攪拌を行なった後、1.75%の過酸化水素水4.6部と3%L-アスコルビン酸水溶液4.2部を添加し重合を開始した。重合開始15分後

から残りの重合性単量体混合物を90分にわたって均一に滴下した。この間1.75%の過酸化水素水4.1部と3%L-アスコルビン酸水溶液3.7部を10分毎に重合性混合物の滴下終了まで分割してフラスコ内に滴下した。滴下終了後、1時間熟成を行ない冷却し、固型分44.5%エマルジョンを得た。次にこのエマルジョン150部に、脱イオン40.6部を加え均一に混合した。10%エチレンイミン水溶液47.8部を添加し50℃で2時間反応して、固型分30%の1級アミノ基含有エマルジョンを得た。

実施例1

参考例1によって得られた1級アミノ基含有水溶性アクリル共重合体(固型分20%)を表-1に示す各々の配合割合にて、ポリ酢酸ビニルエマルジョン(ボンドCH18、固型分41%、コニシ陶製)を加え、さらに炭酸カルシウムを加えて、充分に攪拌混合して粘稠液をつくり、これをA液とした。

他方15%のグリオキザール水溶液を調整し、

これをB液とした。このA、B2液を用いたJISK-6852「接着剤の圧縮せん断接着強さ試験方法」に準じた方法での接着強さの測定結果を表-1に示す。

[試験板の調製]

大きさ25×30×10mmの2片の試験片(積材)の一方の接着面にA液を塗布し(塗布量約200g/m²)、もう一方の試験片の接着面にB液を塗布し(塗布量約50g/m²)、両面を貼り合せて圧縮(圧縮圧約10kg/cm²)した。

次いで表-1中に示す各圧縮時間後、解圧し、それぞれ5分間および24時間養生後における接着強さを測定した。これらの操作はすべて20℃の雰囲気中で行なった。

比較例1

実施例1で用いたポリ酢酸ビニルエマルジョンを用い、試験片の一方の接着面に塗布し(塗布量約200g/m²)、もう一方の試験片と貼り合わせた後、圧縮(圧縮約10kg/cm²)した場合を比較例1とした。測定結果を表-1に示す。

表 1

		A液の配合（重量部）			A 液中の参考例 1 の共重合体と ポリ酢酸ビニル エマルジョンのへ 固型分比	養生時間 （圧結・ 解圧後）	圧縮せん断接着強さ （kgf / cm ² ）			
		参考例 1 の共重合体 （固型分 20％）	ポリ酢酸 ビニルエマルジョン （固型分 41％）	炭酸カルシウム （充填剤）			圧 結 時 間 （分）			
							1	3	5	10
実 施 例 1	I	10	—	1. 2	1 : 0	5分間 24時間	20 140 (0)	24 173 (0)	30 189 (10)	40 189 (10)
	II	10	12	3	1 : 2. 5	5分間 24時間	20 170 (0)	27 185 (20)	40 204 (40)	51 224 (60)
	III	10	24	6. 0	1 : 5	5分間 24時間	15 140 (0)	20 186 (10)	35 200 (40)	52 215 (50)
	IV	10	36	8	1 : 7. 5	5分間 24時間	16 101 (0)	18 152 (0)	27 171 (10)	42 180 (10)
	V	10	48	11	1 : 10	5分間 24時間	6 117 (0)	20 128 (0)	24 154 (0)	39 175 (0)
比較例 1		ポリ酢酸ビニルエマルジョンのみ			0 : 1	5分間 24時間	9 43 (0)	15 58 (0)	24 132 (0)	45 190 (0)

注-1. 接着強さは、試験片4個の平均値で示した。

注-2. ()内は、養生24時間とした場合の本破率(%)を示す。

実施例2

参考例2によって得られた1級アミノ基含有エマルジョン(固型分30%)に表-2に示す各々の配合割合にて、ポリ酢酸ビニルエマルジョン(固型分41%)を加え、さらに炭酸カルシウムを加えて、十分に攪拌混合して粘糊液をつくり、これをA液とした。他方15%のグリオキザール水溶液を調整し、これをB液とし実施例1と同様の試験を行なった。結果を表-2に示す。

表 - 2

		A液の配合 (重量部)			A液中の参考例 2のエマルジョ ンとポリ酢酸ビ ニルエマルジョ ンの固型分比	養生時間 (圧解 解圧後)	圧縮せん断接着強さ (kgf /cm ²)			
		参考例2 のエマルジョン (固型分30%)	ポリ酢酸 ビニルエマルジョン (固型分41%)	炭酸カルシウム (充填剤)			圧 縮 時 間 (分)			
							1	3	5	10
実 施 例 2	I	10	—	1.5	1:0	5分間 24時間	18 137 (0)	23 169 (0)	27 179 (0)	43 190 (10)
	II	10	18	5	1:2.5	5分間 24時間	22 170 (0)	28 183 (0)	41 190 (20)	49 217 (50)
	III	10	36	9	1:5	5分間 24時間	18 116 (0)	23 150 (0)	31 187 (10)	44 195 (30)
	IV	10	54	13	1:7.5	5分間 24時間	13 114 (0)	20 149 (0)	33 169 (0)	41 189 (10)
	V	10	72	16	1:10	5分間 24時間	7 101 (0)	23 129 (0)	29 151 (0)	39 177 (0)

注-1. 接着強さは、試験片4個の平均値で示した。

注-2. () 内は、養生24時間とした場合の本破率 (%) を示す。

実施例3

参考例1によって得られた1級アミノ基含有水溶性アクリル共重合体 (固型分20%) に表-3に示す配合割合にて、スチレン-ブタジエンラテックス (JSR2108、固型分40%、日本合成ゴム製) を加え、さらに炭酸カルシウムを加えて、充分に攪拌混合して粘稠液をつくり、これをA液とした。

他方、15%のグリオキザール水溶液を調整しこれをB液とし、実施例1と同様の試験を行い結果を表-3に示した。

実施例4~5

実施例3にて、使用した参考例の1級アミノ基含有水溶性アクリル共重合体をそれぞれ参考例2の1級アミノ基含有エマルジョン及びポリエチレンイミン (固型分30%水溶液) に変更し、実施例3と同様の試験をおこない結果を表-3に示した。

比較例2

変性ポリ酢酸ビニルエマルジョン (ボンドTS

3、固型分62%、コニシ製) を用い、試験片の一方の接着面に塗布し (塗布量約200g/m²)、もう一方の試験片と貼り合せた後、圧解 (圧解圧約10kg/cm²) した場合を比較例2とした。結果を表-3に示す。

表 - 3

	A液の配合（重量部）			1級アミノ基 含有化合物と スチレンブタ ジエンラタッ クスとの固型 分比	養生時間 （圧縮 解圧後）	圧縮せん断接着強さ （kgf / cm ² ）			
	1級アミノ基 含有化合物	スチレンブタジエン ラタックス （固型分41％）	炭酸カルシウム （充填剤）			圧 縮 時 間 （分）			
						1	3	5	10
実施例3	参考例1 の化合物 10	25	6	1：5	5分間 24時間	17 121 （0）	20 158 （0）	36 199 （40）	41 205 （50）
実施例4	参考例2 の化合物 10	37.5	6	1：5	5分間 24時間	15 107 （0）	18 153 （0）	31 191 （20）	43 211 （40）
実施例5	ポリエチレン イミン 10	37.5	6	1：5	5分間 24時間	13 60 （0）	15 120 （0）	29 186 （10）	40 198 （20）
比較例2	変性ポリ酢酸ビニルエマルジョンのみ			0：1	5分間 24時間	13 55 （0）	15 99 （0）	24 132 （0）	45 209 （10）

注-1. 接着強さは、試験片4個の平均値で示した。

注-2. ()内は、養生24時間とした場合の木破率(%)を示す。

実施例6～7

実施例3および実施例4のA液を用いB液としてグルタルアルデヒドの25%水溶液を調製した。

このA、B2液よりなる接着組成物を用い被着体として一方に大きさ25×30×10mmの樺材を用い、他方には、大きさ25×30×5mmのスレート板を用い、樺材には、A液を約200g/m²塗布し、他方B液をスレート板に約100g/m²塗布し、樺材/スレート板を実施例1で行なったと同様にして接着試験片を作製し圧縮せん断接着強さを測定した。測定結果を表-4に示す。

比較例3

変性ポリ酢酸ビニルエマルジョン(ボンドTS3、固型分62%コニシ製)を用い、樺材の試験片だけに約200g/m²塗布し、スレート板の試験片には何も塗布しないで、実施例6と同様に樺材/スレート板を作製し、試験した結果を表-4に示す。

表 4

	接 着 剤		基 材	養生時間 (圧縮 解圧後)	圧縮せん断接着強さ (kg/cm ²)			
	A 液	B 液			圧 縮 時 間 (分)			
					1	3	5	10
実施例6	実施例3 のA液	20% グルタルアルデヒド 水溶液	樺材 スレート板	5分間	22	25	28	39
				24時間	87 (70)	92 (100)	106 (80)	101 (90)
実施例7	実施例4 のA液	20% グルタルアルデヒド 水溶液	樺材 スレート板	5分間	19	22	27	36
				24時間	80 (60)	84 (90)	73 (90)	91 (80)
比較例3	変性ポリ酢酸ビニル エマルジョンのみ		樺材 スレート板	5分間	3	5	15	18
				24時間	52 (30)	67 (40)	78 (70)	79 (90)

注-1. 接着強さは、試験片4個の平均値で示した。

注-2. () 内は、養生24時間とした場合の木破率(%)を示す。

〔発明の効果〕

実施例よりも明らかなように本発明のA、B2液よりなる、2液分別塗布型接着用の、2液非混合型の速硬化接着剤組成物は、従来のものに比し、格段と優れた効果を示す速硬化接着剤である。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社